

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037023 A1

(51) 国際特許分類: A23L 3/3535, 3/00, B65D 81/28

大和市 中央2-7-2 株式会社ニューテック内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013469

(74) 代理人: 清水 善廣, 外(SHIMIZU, Yoshihiro et al.); 〒169-0075 東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号八城ビル3階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年10月22日 (22.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-311677  
2002年10月25日 (25.10.2002) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カレックス (CAREX INC.) [JP/JP]; 〒536-0005 大阪府大阪市城東区中央1丁目1番47号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井伊 重雄 (II, Shigeo) [JP/JP]; 〒536-0005 大阪府大阪市城東区中央1丁目1番47号 株式会社カレックス内 Osaka (JP). 高田 麻美 (TAKATA, Asami) [JP/JP]; 〒536-0005 大阪府大阪市城東区中央1丁目1番47号 株式会社カレックス内 Osaka (JP). 水上 勇一 (MIZUKAMI, Yuichi) [JP/JP]; 〒536-0005 大阪府大阪市城東区中央1丁目1番47号 株式会社カレックス内 Osaka (JP). 屋敷 幾雄 (YASHIKI, Ikuo) [JP/JP]; 〒242-0021 神奈川県

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HUMIDITY-DEPENDENT ANTIBACTERIAL POWDERY COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, HUMIDITY-DEPENDENT ANTIBACTERIAL FOOD STORING ARTICLE AND METHOD OF STORING FOOD

(54) 発明の名称: 湿度依存型抗菌性粉末組成物、その製造方法、湿度依存型抗菌性食品保存用物品および食品の保存方法

(57) Abstract: A humidity-dependent antibacterial powdery composition of excellent applicability wherein a volatile oily antibacterial substance can be contained in high proportion; a process for producing the same; a humidity-dependent antibacterial food storing article; and a method of storing food. In particular, the humidity-dependent antibacterial powdery composition comprises a volatile oily antibacterial substance and a water-soluble film forming agent characterized in that the behavior of release of volatile oily antibacterial substance is changed depending on humidity. The process for producing the same is characterized in that a water-soluble film forming agent optionally together with a powder vehicle is dissolved and/or dispersed in water, subsequently a volatile oily antibacterial substance optionally together with an emulsifying agent is added to the solution or dispersion and emulsified, and thereafter the obtained emulsion is spray dried into powder. The humidity-dependent antibacterial food storing article is characterized by comprising the humidity-dependent antibacterial powdery composition. The method of storing food is characterized in that the volatile oily antibacterial substance is released from the humidity-dependent antibacterial food storing article toward food lying in an atmosphere of 70% or higher humidity.

(57) 要約: 本発明の課題は、揮発性油状抗菌物質を高い割合で含ませることができ、使いやすさに優れた湿度依存型抗菌性粉末組成物、その製造方法、湿度依存型抗菌性食品保存用物品および食品の保存方法を提供することにある。その解決手段としての本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、揮発性油状抗菌物質と水溶性フィルム形成剤を含んでなり、湿度に依存して前記抗菌物質の放出挙動が変化することを特徴とする。その製造方法は、水溶性フィルム形成剤と必要に応じて粉末賦形剤を水中に溶解および/または分散させた後、ここに揮発性油状抗菌物質と必要に応じて乳化剤を添加し、乳化処理することで得られた乳化液を噴霧乾燥して粉末化することを特徴とする。湿度依存型抗菌性食品保存用物品は、湿度依存型抗菌性粉末組成物を担持させてなることを特徴とする。食品の保存方法は、湿度が70%以上の雰囲気下にある食品に対し、湿度依存型抗菌性食品保存用物品から揮発性油状抗菌物質を放出させてなることを特徴とする。

## 明細書

湿度依存型抗菌性粉末組成物、その製造方法、湿度依存型抗菌性食品保存用物品  
および食品の保存方法

### 技術分野

本発明は、揮発性油状抗菌物質を高い割合で含ませることができ、使いやすさに優れた湿度依存型抗菌性粉末組成物、その製造方法、湿度依存型抗菌性食品保存用物品および食品の保存方法に関する。

### 背景技術

食品におけるカビの発生や細菌の増殖などを防ぐ物質として、イソチオシアン酸アリルに代表されるイソチオシアン酸エステルなどの揮発性油状抗菌物質が知られている。しかしながら、当該物質は揮発性が高いことから、極めて短時間にその効果を低下させてしまうという特性を有するので、それ自体は効果の持続性という点において問題がある。そこで、このような問題を解決するための一手段として、揮発性油状抗菌物質をシクロデキストリンに包接させて湿度依存型の抗菌性粉末組成物とし、高湿度の雰囲気下においてのみ当該物質が放出されるようにして使用する方法が提案されている(例えば特許第2790772号公報参照)。揮発性油状抗菌物質をシクロデキストリンに包接させれば、当該物質の化学的安定化、無臭化、酸化防止、光分解抑制などを図ることもできるので、この方法は優れた方法である。しかしながら、揮発性油状抗菌物質はシクロデキストリンに最大でも等モルでしか包接されないので、抗菌性粉末組成物に含まれる当該物質の割合はせいぜい10重量%程度にしか過ぎない。また、この抗菌性粉末組成物は、湿度が90%以上の雰囲気下でなければ揮発性油状抗菌物質を放出しにくいので、使いやすさの点において改善の余地を残している。

そこで本発明は、揮発性油状抗菌物質を高い割合で含ませることができ、使いやすさに優れた湿度依存型抗菌性粉末組成物、その製造方法、湿度依存型抗菌性食品保存用物品および食品の保存方法を提供することを目的とする。

## 発明の開示

上記の点に鑑みてなされた本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、請求の範囲第1項記載の通り、揮発性油状抗菌物質と水溶性フィルム形成剤を含んでなり、湿度に依存して前記抗菌物質の放出挙動が変化することを特徴とする。

また、請求の範囲第2項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物において、揮発性油状抗菌物質がイソチオシアン酸エステルであることを特徴とする。

また、請求の範囲第3項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物において、水溶性フィルム形成剤がアラビアガムであることを特徴とする。

また、請求の範囲第4項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物において、さらに粉末賦形剤を含んでなることを特徴とする。

また、請求の範囲第5項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物において、湿度が75%における揮発性油状抗菌物質の放出率に対する湿度が100%における揮発性油状抗菌物質の放出率が1.5倍以上の放出挙動を示すことを特徴とする。

また、本発明の湿度に依存して前記抗菌物質の放出挙動が変化する湿度依存型抗菌性粉末組成物の製造方法は、請求の範囲第6項記載の通り、水溶性フィルム形成剤と必要に応じて粉末賦形剤を水中に溶解および／または分散させた後、ここに揮発性油状抗菌物質と必要に応じて乳化剤を添加し、乳化処理することで得られた乳化液を噴霧乾燥して粉末化することを特徴とする。

また、本発明の湿度依存型抗菌性食品保存用物品は、請求の範囲第7項記載の通り、請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物を担持させてなることを特徴とする。

また、本発明の食品の保存方法は、請求の範囲第8項記載の通り、湿度が70%以上の雰囲気下にある食品に対し、請求の範囲第7項記載の湿度依存型抗菌性食品保存用物品から揮発性油状抗菌物質を放出させてなることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、揮発性油状抗菌物質と水溶性フィルム形成剤を含んでなり、湿度に依存して前記抗菌物質の放出挙動が変化することを特徴とするものであり、揮発性油状抗菌物質を高い割合で含ませることができる。また、本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、湿度が60%程度の雰囲気下では揮発性油状抗菌物質をほとんど放出しないが、カビの発育が可能になる70%以上の雰囲気下になると揮発性油状抗菌物質を放出するので、使いやすさに優れる。

本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物における揮発性油状抗菌物質とは、常温において揮発性を有し、抗菌効果を発揮する油状物質を意味し、例えば、カラシやワサビの辛味成分であるイソチオシアン酸エステルや、天然植物などに豊富に含まれるモノテルペン化合物などがこれに該当する。これらは植物の抽出物などから得られる天然品であって、人体に対する安全性が高いものである。とりわけ、イソチオシアン酸エステルは優れた抗菌作用を発揮することから食品衛生上において好適に用いられる。なお、揮発性油状抗菌物質は天然品に限定されるものではなく、自体公知の方法によって合成された合成品であってもよい。

イソチオシアン酸エステルの具体例としては、イソチオシアン酸アリル、イソチオシアン酸フェニル、イソチオシアン酸メチル、イソチオシアン酸エチル、イソチオシアン酸プロピル、イソチオシアン酸イソプロピル、イソチオシアン酸ブチル、イソチオシアン酸イソブチル、イソチオシアン酸イソアミル、イソチオシアン酸ベンジル、イソチオシアン酸シクロヘキシルなどが挙げられる。

モノテルペン化合物としては、テルペン炭化水素、テルペンアルコール、テルペンアルデヒド、テルペンケトン、テルペンオキシドなどが挙げられる。

本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物における水溶性フィルム形成剤とは、その水溶液を乾燥したときにフィルムを形成する性質を有するものを意味する。水溶性フィルム形成剤は、揮発性油状抗菌物質を内包する吸湿性のカプセル粒子の当該カプセル粒子を構成し、一定の湿度以上の雰囲気下で当該物質を放出しうるものであればどのようなものであってもよく、具体的には、アラビアガム、ゼラ

チン、ヘミセルロース、微生物産生多糖類、改質デンプンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。水溶性フィルム形成剤は、これまでに、油相中に水溶性有効物質などを含有する微粒子状態の固体相を分散させるための当該固体相の構成成分として用いることができることが知られている(例えば特開2000-157168号公報参照)。しかしながら、水溶性フィルム形成剤で吸湿性のカプセル粒子を構成して揮発性油状抗菌物質を内包させ、カプセル粒子の吸湿に伴って内包させた揮発性油状抗菌物質を外部に放出させるという水溶性フィルム形成剤の利用方法は、これまでに知られていない新しいものである。

本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、例えば、水溶性フィルム形成剤と必要に応じて粉末賦形剤を水中に溶解および／または分散させた後、ここに揮発性油状抗菌物質と必要に応じて乳化剤を添加し、乳化処理することで得られた乳化液を噴霧乾燥して粉末化することにより製造することができる。

粉末賦形剤は、アラビアガムなどのような湿度が70%程度の雰囲気下でも吸湿性を有する物質を水溶性フィルム形成剤として用いる場合、粉末組成物において、水溶性フィルム形成剤で構成されるカプセル粒子を互いに凝集させることなく分散させた状態で保持することで、揮発性油状抗菌物質の放出安定性を確保するために有効に機能する。粉末賦形剤の具体例としては、デンプン、デンプン分解物、デキストリン、ブドウ糖などの単糖類、乳糖などの二糖類などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。好適な粉末賦形剤としては、非吸湿性のデンプンやデキストリンなどが挙げられる。

乳化剤は、アラビアガムやカプシュール(CAPSUL:米国 National starch and chemical 社製の商品名で日本では日本エヌエスシー社を通じて入手可能な改質デンプン)などのような乳化作用を有する物質以外の物質を水溶性フィルム形成剤と併用して乳化液を調製する場合に有効に機能する。乳化剤の具体例としては、ポリグリセリン脂肪酸エステルやショ糖脂肪酸エステルやソルビタン脂肪酸エステルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

乳化液を調製するための乳化処理は常法に従って行えばよい。乳化液の噴霧乾

燥は、140～180℃で行うことが望ましい。140℃よりも低温であると水分を十分に蒸発させることができないことで乾燥粉末が得られない恐れがある一方、180℃よりも高温であると工程中に揮発性油状抗菌物質が揮散してしまう恐れがある。

なお、水溶性フィルム形成剤と必要に応じて粉末賦形剤を水中に溶解および／または分散させた後、ここに揮発性油状抗菌物質と必要に応じて乳化剤を添加する工程は常温で行ってもよいが、常温にて水溶性フィルム形成剤と必要に応じて粉末賦形剤を水中に溶解および／または分散させた後にいったん60～80℃程度にまで加温したり、当初から60～80℃程度にまで加温した状態で水溶性フィルム形成剤と必要に応じて粉末賦形剤を水中に溶解および／または分散させたりすることで、水溶性フィルム形成剤の溶解度を高めたり溶液の加熱殺菌を行ったりした後、室温～60℃程度にまで冷却してから揮発性油状抗菌物質と必要に応じて乳化剤を添加するようにしてもよい。また、揮発性油状抗菌物質は精製ヤシ油に代表される中鎖脂肪酸などの食用油脂に溶解して添加してもよい。

以上のようにして製造される本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、大部分が平均粒径1～200 $\mu$ mの球状の揮発性油状抗菌物質を内包する吸湿性のカプセル粒子の集合体からなり、揮発性油状抗菌物質を高い割合で含んでいることに加え(例えば含まれる揮発性油状抗菌物質の割合が11～20重量%の組成物)、その放出安定性が確保されたものである。本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物は、そのままの形態で用いてもよいが、合成樹脂フィルム、不織布、紙、トレイ、シート、袋、容器、テープなどの各種の食品保存用物品に塗布や混入などの手法で担持させることで湿度依存型抗菌性食品保存用物品の形態で用いてもよい。本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物が、食品保存用物品に均一に担持されるものであるとともに、担持された粉末組成物から揮発性油状抗菌物質が安定に放出されるものであるためには、湿度依存型抗菌性粉末組成物における揮発性油状抗菌物質と水溶性フィルム形成剤の配合割合は、揮発性油状抗菌物質1重量部に対し、水溶性フィルム形成剤が0.5～20重量部であることが望ましく、1～7重量部であることがより望ましい。また、粉末賦形剤を用いる場合のその配合割合は、揮発性油状抗菌物質と水溶性フィルム形成剤の合計1重量部に対し、0.5～1

00重量部であることが望ましく、0.7～20重量部であることがより望ましい。なお、カプセル粒子の平均粒径は、望ましくは2～150 $\mu\text{m}$ であり、より望ましくは5～100 $\mu\text{m}$ であり、さらに望ましくは11～50 $\mu\text{m}$ である。平均粒径は小さすぎると揮発性油状抗菌物質の内包量が少なくなる恐れがある一方、大きすぎると食品保存用物品への担持が困難になる恐れがある。

## 実施例

本発明の湿度依存型抗菌性粉末組成物について実施例により詳細に説明するが、本発明は以下の記載に何ら限定して解釈されるものではない。

### 実施例1：湿度依存型抗菌性粉末組成物の製造とその特性（その1）

60℃にて、水1500gに、水溶性フィルム形成剤としてアラビアガム250g、粉末賦形剤としてデンプン250gとデキストリン300gを加えて混合攪拌した。室温にまで冷却した溶液に、揮発性油状抗菌物質としてイソチオシアン酸アリル200gを添加し、乳化機（TKミキサー：特殊機工工業社製）を用いて乳化処理して乳化液を得た。得られた乳化液をスプレードライヤーで噴霧乾燥（乾燥温度150℃）し、薄いクリーム色の粉末組成物を得た。この粉末組成物に含まれるイソチオシアン酸アリルの割合は13.8重量%であった。得られた粉末組成物を顕微鏡で観察したところ、この粉末組成物は大部分が球状のカプセル粒子の集合体からなり、カプセル粒子の平均粒径を測定したところ50 $\mu\text{m}$ であった。得られた粉末組成物からはイソチオシアン酸アリルの刺激臭はほとんど感じられなかった。湿度約60%の雰囲気下においてもこの粉末組成物からイソチオシアン酸アリルの刺激臭はほとんど感じられなかったが、湿度約80%の雰囲気下ではイソチオシアン酸アリルの刺激臭が感じられたことから、この粉末組成物は湿度に依存してイソチオシアン酸アリルを放出することがわかった。

### 実施例1：

#### 1-1：湿度依存型抗菌性粉末組成物を担持させた抗菌性シートの製造

実施例1において製造した湿度依存型抗菌性粉末組成物2重量%をアクリル系バインダに均一混合し、得られた混合物を不織布の片面にロールを用いて塗布し、120℃に加熱したアイロンで塗布面を押圧乾燥して塗膜中に湿度依存型抗菌性

粉末組成物が均一に分散混入した抗菌性シートを製造した。

## 1-2：抗菌シートの抗菌作用

シャーレにデゾキシコレート寒天培地を注いで固化させ、その表面に大腸菌液を塗布した。このシャーレを蓋をしない状態で温度 37℃×湿度 100% の密閉容器に入れ、大腸菌の発育状況を肉眼で観察した。この際、上記のようにして製造した抗菌シート（16×10cm）を密閉容器にシャーレとともに入れたものを試験区とし、入れないものを対照区とした。結果を表 1 に示す。表 1 から明らかなように、試験区においては抗菌性シートからイソチオシアン酸アシルが容器内に効果的に放出されたことで優れた抗菌効果が見られた。

【表 1】

	24時間後	48時間後	72時間後
試験区	-	-	+
対照区	++	++	++

-：菌の発育なし / +：わずかに菌が発育 / ++：明らかに菌が発育

## 実験例 2：

### 2-1：湿度依存型抗菌性粉末組成物を担持させた抗菌性ポリエチレン製袋の製造

実施例 1 において製造した湿度依存型抗菌性粉末組成物 20 重量% をポリエチレン樹脂に均一混合してマスターバッチを作製した。このマスターバッチ 5 重量% をポリエチレン樹脂に均一混合し、得られた混合物をインフレーション加工して湿度依存型抗菌性粉末組成物が均一に分散混入した厚さ 60  $\mu$ m の抗菌性ポリエチレン製袋（20×30cm）を製造した。

### 2-2：抗菌性ポリエチレン製袋の抗菌作用

試験区として上記のようにして製造した抗菌性ポリエチレン製袋につきたての小餅 200g を封入し、ヒートシールして 20℃ で保存し、カビの発育状況を肉眼で観察した。また、対照区として湿度依存型抗菌性粉末組成物を分散混入していない厚さ 60  $\mu$ m のポリエチレン製袋（20×30cm）につきたての小餅 200g を封入し、ヒートシールして 20℃ で保存し、カビの発育状況を肉眼で観



察した。結果を表2に示す。表2から明らかなように、試験区においては抗菌性ポリエチレン製袋からイソチオシアン酸アリルが袋内部に効果的に放出されたことで優れた抗菌効果が見られた。なお、袋内の湿度は約100%であった。

【表2】

	1週間後	2週間後	3週間後
試験区	-	-	-
対照区	+	++	++

- : カビの発育なし / + : わずかにカビが発育 / ++ : 明らかにカビが発育

## 2-3 : 湿度依存型抗菌性粉末組成物を担持させた抗菌性多層合成樹脂製袋の製造

実施例1において製造した湿度依存型抗菌性粉末組成物20重量%をポリエチレン樹脂に均一混合してマスターバッチを作製した。このマスターバッチ5重量%をポリエチレン樹脂に均一混合し、得られた混合物をTダイで押し出すことでポリエステルフィルムにラミネート加工して抗菌性多層合成樹脂フィルムを作製した。こうして作製した抗菌性多層合成樹脂フィルムを用い、内層としての湿度依存型抗菌性粉末組成物が均一に分散混入した厚さ40 $\mu$ mのポリエチレン層と、外層としての厚さ12 $\mu$ mのポリエステル層から構成される抗菌性多層合成樹脂製袋(20×30cm)を製造した。このような、内層としての湿度依存型抗菌性粉末組成物が均一に分散混入した合成樹脂層と、外層としての湿度依存型抗菌性粉末組成物を分散混入していない合成樹脂層から構成される抗菌性多層合成樹脂製袋は、袋内部にだけ揮発性油状抗菌物質が放出されるという放出指向性を有する。

## 実施例2 : 湿度依存型抗菌性粉末組成物の製造 (その2)

60℃にて、水1500gに、アラビアガム300gとデキストリン400gを加えて混合攪拌した。室温にまで冷却した溶液に、イソチオシアン酸アリル200gを精製ヤシ油100gに溶解した溶液を添加し、実施例1と同様にして、大部分が平均粒径50 $\mu$ mの球状のカプセル粒子の集合体からなる白色の粉末組成物を得た。この粉末組成物に含まれるイソチオシアン酸アリルの割合は15.

8重量%であった。

#### 実施例3：湿度依存型抗菌性粉末組成物の製造（その3）

80℃にて、水1500gに、カプシュール700gを加えて混合攪拌した。室温にまで冷却した溶液に、イソチオシアン酸アリル150gを精製ヤシ油150gに溶解した溶液を添加し、実施例1と同様にして、大部分が平均粒径50μmの球状のカプセル粒子の集合体からなる薄い黄色の粉末組成物を得た。この粉末組成物に含まれるイソチオシアン酸アリルの割合は12.5重量%であった。

#### 実施例4：湿度依存型抗菌性粉末組成物の製造（その4）

80℃にて、水1500gに、カプシュール850gを加えて混合攪拌した。室温にまで冷却した溶液に、イソチオシアン酸アリル150gを添加し、実施例1と同様にして、大部分が平均粒径30μmの球状のカプセル粒子の集合体からなる薄い黄色の粉末組成物を得た。この粉末組成物に含まれるイソチオシアン酸アリルの割合は13.2重量%であった。

#### 実施例5：湿度依存型抗菌性粉末組成物の製造（その5）

常温にて、水1500gに、アラビアガム700gを加えて混合攪拌した。次にイソチオシアン酸アリル200gを精製ヤシ油100gに溶解した溶液を添加し、実施例1と同様にして、大部分が平均粒径50μmの球状のカプセル粒子の集合体からなる白色の粉末組成物を得た。この粉末組成物に含まれるイソチオシアン酸アリルの割合は16.4重量%であった。

#### 実験例3：

3-1：実施例2～5で得られた湿度依存型抗菌性粉末組成物のイソチオシアン酸アリル放出特性

実施例2～5で得られた湿度依存型抗菌性粉末組成物の、湿度が60%と70%と75%と100%におけるイソチオシアン酸アリルの放出率を、公知のイソチオシアン酸アリルをシクロデキストリンに包接させた湿度依存型抗菌性粉末組成物（CD包接体：例えば特許第2790772号公報参照）の放出率とともに表3に示す（放出率は放出後の湿度依存型抗菌性粉末組成物のイソチオシアン酸アリルの残存率より算出）。表3から明らかなように、実施例2～5で得られた湿度依存型抗菌性粉末組成物は、いずれも、湿度が70%からイソチオシアン酸

アリルの放出が見られ、湿度が75%におけるイソチオシアン酸アリルの放出率に対する湿度が100%におけるイソチオシアン酸アリルの放出率が1.5倍以上の放出挙動を示し、これまでにない優れた放出挙動を示す湿度依存型抗菌性粉末組成物であることがわかった。

【表3】

放出率(%)	湿度依存型抗菌性粉末組成物				
	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	CD包接体
60%RH	0	0	0	0	0
70%RH	4.2	4.4	3.8	4.6	0
75%RH	49.8	45.1	21.2	46.2	0
100%RH	88.8	82.0	88.4	87.1	80.0

### 3-2：実施例2～5で得られた湿度依存型抗菌性粉末組成物の耐熱特性

実施例2～5で得られた湿度依存型抗菌性粉末組成物を180℃に加熱した際におけるイソチオシアン酸アリルの残存率を、公知のイソチオシアン酸アリルをシクロデキストリンに包接させた湿度依存型抗菌性粉末組成物（CD包接体：例えば特許第2790772号公報参照）の残存率とともに表4に示す。表4から明らかなように、実施例4で得られた湿度依存型抗菌性粉末組成物は、公知の湿度依存型抗菌性粉末組成物よりも耐熱性に優れるものであった。

【表4】

残存率(%)	湿度依存型抗菌性粉末組成物				
	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	CD包接体
試験開始時	100	100	100	100	100
3分後	75.4	75.6	96.7	80.1	92.5
10分後	69.1	69.9	92.7	75.7	83.3
15分後	64.2	67.6	90.9	73.6	75.2
20分後	62.7	65.4	88.4	71.8	70.4

産業上の利用可能性

本発明によれば、揮発性油状抗菌物質を高い割合で含ませることができ、使いやすさに優れた湿度依存型抗菌性粉末組成物、その製造方法、湿度依存型抗菌性食品保存用物品および食品の保存方法が提供される。

## 請求の範囲

1. 揮発性油状抗菌物質と水溶性フィルム形成剤を含んでなり、湿度に依存して前記抗菌物質の放出挙動が変化することを特徴とする湿度依存型抗菌性粉末組成物。
2. 揮発性油状抗菌物質がイソチオシアン酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物。
3. 水溶性フィルム形成剤がアラビアガムであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物。
4. さらに粉末賦形剤を含んでなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物。
5. 湿度が75%における揮発性油状抗菌物質の放出率に対する湿度が100%における揮発性油状抗菌物質の放出率が1.5倍以上の放出挙動を示すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物。
6. 水溶性フィルム形成剤と必要に応じて粉末賦形剤を水中に溶解および／または分散させた後、ここに揮発性油状抗菌物質と必要に応じて乳化剤を添加し、乳化処理することで得られた乳化液を噴霧乾燥して粉末化することを特徴とする湿度に依存して前記抗菌物質の放出挙動が変化する湿度依存型抗菌性粉末組成物の製造方法。
7. 請求の範囲第1項記載の湿度依存型抗菌性粉末組成物を担持させてなることを特徴とする湿度依存型抗菌性食品保存用物品。
8. 湿度が70%以上の雰囲気下にある食品に対し、請求の範囲第7項記載の湿度依存型抗菌性食品保存用物品から揮発性油状抗菌物質を放出させてなることを特徴とする食品の保存方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/13469

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A23L3/3535, A23L3/00, B65D81/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A23L3/3535, A23L3/00, B65D81/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5985303 A (TORU OKADA), 16 November, 1999 (16.11.99), Claims; column 2, line 64 to column 3, line 12; column 3, lines 64 to 67 & JP 9-117270 A	1-8 7, 8
X Y	JP 9-215485 A (TORU OKADA), 19 August, 1997 (19.08.97), Claims; page 3, left column, lines 1 to 5, 38 to 47, right column, lines 23 to 26 (Family: none)	1-8 7, 8
Y	JP 4-79869 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 March, 1992 (13.03.92), Claims; page 4, upper left column, lines 3 to 13 (Family: none)	7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 November, 2003 (13.11.03)Date of mailing of the international search report  
09 December, 2003 (09.12.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/13469

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-46973 A (Sekisui Jushi Corp.), 21 February, 1995 (21.02.95), Claims (Family: none)	7, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> A23L3/3535, A23L3/00, B65D81/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> A23L3/3535, A23L3/00, B65D81/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 5985303 A (TORU OKADA) 1999. 11. 16, 請求の範囲, 第2欄64行~第3欄12行, 第3欄64行~67行 & JP 9-117270 A	1-8 7, 8
X Y	JP 9-215485 A (岡田 徹) 1997. 08. 19, 特許請求の範囲, 3頁左欄1行~5行, 3頁左欄38行~47行, 3頁右欄23行~26行 (ファミリーなし)	1-8 7, 8
Y	JP 4-79869 A (旭電化工業株式会社) 1992. 03. 13, 特許請求の範囲, 4頁左上欄3行~13行 (ファミリ	7, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 悟

4C

9160

電話番号 03-3581-1101 内線 3402



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	一なし)  JP 7-46973 A (積水樹脂株式会社) 1995. 02. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 8